

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-2731

(P2001-2731A)

(43) 公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 F 10/02		C 0 8 F 10/02	
4/64		4/64	
C 0 9 B 67/20		C 0 9 B 67/20	L
// C 0 8 L 27/06		C 0 8 L 27/06	
G 0 3 G 9/08	3 6 5	G 0 3 G 9/08	3 6 5
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 28 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-121077(P2000-121077)  
(22) 出願日 平成12年4月17日(2000.4.17)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-116315  
(32) 優先日 平成11年4月23日(1999.4.23)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887  
三井化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
(72) 発明者 豊田 英雄  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井化学株式会社内  
(72) 発明者 斎藤 純治  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井化学株式会社内  
(74) 代理人 100081994  
弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低分子量エチレン系重合体

(57) 【要約】

【課題】 分子量分布が狭く、重合体鎖の片側末端に官能基を含有した低分子量エチレン系重合体を提供する。

【解決手段】 本発明に係る低分子量エチレン系重合体は、重合体鎖の片側末端にビニル型またはビニリデン型の不飽和結合等の官能基を含み、エチレン単独、もしくはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとからなる低分子量重合体であって、所定の特性を有するものである。



生じる割合は、メタロセン触媒系を用いる系よりは多いが、それでもなお不十分であった。

【0005】汎用的な合成方法である高压ラジカル法またはチーグラー触媒法のいずれにおいても、得られる重合体鎖の末端にビニル基がほとんど存在しない上に、末端ビニル基を意図的に重合体鎖へ導入することが困難であった。

【0006】（トナー用離型剤）電子写真用現像材、いわゆる静電トナーは、静電的電子写真において、帯電露光により形成された潜像を現像し、可視画像を形成するために用いられる。静電トナーは、樹脂中にカーボンブラック、顔料等の着色剤を分散させてなる帯電微粉末を含有するものである。静電トナーとしては、帯電微粉末と鉄粉、ガラス粒子等のキャリアとを共に用いる乾式二成分系トナー、および帯電微粉末をイソパラフィン等の有機溶媒で分散させた湿式トナー、磁性微粉末が分散された乾式一成分系トナー、に大別される。

【0007】ところで、静電トナーを用いて感光体上に現像させて得られた画像は、紙に転写された後で、または感光層が形成された紙において直接現像して得られた画像はそのまま、熱または溶媒蒸気などによって定着される。中でも、加熱ローラーを用いることによる定着は、接触型の定着法であるため、熱効率が高く、比較的低温の熱源によっても確実に画像を定着することができる上、高速複写にも適しているなどの長所を有している。

【0008】近年において、モノクロ系写真に加えて、カラー電子写真の利用範囲が拡がり、低エネルギー下で画像を定着させる必要性がますます増大している。写真用の複写機の家庭用機器や小型機器への進出が進むにつれて、定着に用いられる加熱ローラー部での消費電力の低減が要求されるほか、コンピュータ等の高速機器の出力端末に要求される高速定着性への要求も高まっている。ところが、加熱ローラー等の加熱体を接触させて画像を定着させる場合、従来の静電トナーを使用すると、加熱体にその一部が付着して後続する画像部分に転写される現象、いわゆるオフセット現象が生ずることがある。特に、加熱ローラーの温度が低い場合、静電トナーがこの加熱によっては十分に軟化しきれないため、トナーの印字用紙やフィルムへの定着性の低下もオフセット現象と同時に引き起こしやすい。特に、ワックス添加等が必要でオフセット発生の防止が困難な既存のカラー複写機およびカラープリンターなどでは、例えば、ローラー表面にシリコンオイルを含浸させたり、シリコンオイルをローラー表面に供給するなどして、オフセット現象の解消を図っている。しかしながらこの場合、ローラー自体が汚れる、得られた画像がざらつく、機器が小型化できない、シリコンオイルの定期的な補充が必要などの課題が発生している。

【0009】静電トナーの主材である結着剤としては、

各種の熱可塑性樹脂が用いられている。これらの熱可塑性樹脂の中でも特に、低分子量のスチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体、BIS-フェノールA誘導体またはフタル酸などを用いた芳香族系ポリエステル樹脂が、帯電性が良いこと、適当な軟化点（100℃前後）を有するため定着性が良いこと、吸湿性が小さいこと、着色剤であるカーボンブラックや顔料との混合性が良いこと、粉碎し易いこと、および当該樹脂が感光体に付着したときに該感光体の洗浄が容易で汚染が少なくすすむなどの特長を有する。しかしながら、前記従来の静電トナーにおいても、カラー化およびその際の画像性維持の観点から、よりシャープメルトであって、かつ流動性の高い樹脂設計をすることが要求されているため、広い定着温度範囲でオフセット発生を防ぐことが困難となっている。

【0010】このような問題を解決するため、従来の静電トナーでは、ポリオレフィンワックスを離型剤として加えることが提案され（特公昭52-3304号公報、同52-3305号公報、同57-52574号公報、同58-58664号公報、特開昭58-59455号公報）、モノクロ用静電トナーでは、実用化している。しかしながら、高温離型性を向上させ、かつ、低温定着性を向上させることは困難であった。

【0011】（顔料分散剤）ポリスチレン、ABS、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミドなどの合成樹脂を着色する方法としては、ドライカラー法またはカラーコンバウンド法が主として採用されており、迅速に分散混合が可能であるマスターバッチ法はあまり採用されていなかった。いずれの方法においても、顔料を合成樹脂に均一に分散させるために顔料分散剤が使用されている。従来においてこれらの合成樹脂用の顔料分散剤としては、ステアリン酸等の高級脂肪酸の各種金属塩、低分子量ポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合オリゴマーなどが用いられている。しかしながら、これらを顔料分散剤として使用した場合には、得られるポリマーから顔料などがブリードアウトして、顔料の分散性が低下したり、ポリマーの透明性が低下するなどの欠点があった。また、顔料分散剤として低分子量ポリオレフィンを使用した場合、ドライカラー法において、ドライカラーを調製する際あるいはこのドライカラーをたとえばスチレン系ポリマーに混練調製する際に混練作業性が低下するという問題があり、さらに得られたポリマーの顔料分散性も劣るという欠点もあった。また、前記顔料分散剤を使用した場合には、多量の顔料を均一に上記の合成樹脂に分散させることができないので、マスターバッチ（MB）法を採用することが困難であった。

【0012】一方で、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂およびポリ塩化ビニル樹脂の着色法においては、低分子量ポリエチレンや脂肪酸金属石鹸等の分散剤を用いて顔料をポリエチレンその他の樹脂

中に高濃度に分散させることが可能なマスターバッチ法が多く使用されている。しかしながら、従来のマスターバッチ法では、顔料濃度をあまり高くすることはできなかった。近年において、ポリオレフィン系またはその他の合成樹脂の着色は高希釈倍率、高速着色が要求される傾向にあり、従来のマスターバッチ法では十分な対応が困難になってきている。特に、薄肉大型の射出成形品においては、マスターバッチの被着色樹脂中への染料の分散速度が不十分であるため、成形品の色むら等の外観不良の問題が避けられなかった。

【0013】（塩化ビニル樹脂用滑剤）ポリ塩化ビニル樹脂は、熱安定性が極めて悪く、樹脂自体の熱分解温度が成形加工温度以下であるため、樹脂の成形加工は熱分解を伴いながら行われる。従ってポリ塩化ビニル樹脂には、樹脂の劣化を抑制するための多量の耐熱安定剤、滑剤が必要とされる。従来よりポリ塩化ビニル樹脂の耐熱安定剤として、鉛、カドミウム、バリウムを含む有機化合物、無機化合物が優れていることはよく知られているが、食品衛生上あるいは労働環境上の規制により、上記重金属化合物の使用が制限され、中には禁止されるに至っている金属化合物もある。従って、毒性が少ないと考えられているオクチル錫、カルシウム化合物、亜鉛化合物等が耐熱安定剤として使用されはじめている。しかしながら、これらの安定剤は、従来の鉛系安定剤等と比べ、安定効果および滑性効果が劣るため、滑剤によりこれらの効果を補う必要がある。滑剤には、樹脂と相溶性があり、樹脂の可塑化を早め、熔融粘度を低減する内部滑剤と、押出機内で混合時あるいは熔融時に樹脂および金属間の粘着を防止し、摩擦抵抗を低減して加工性を高める働き（熔融滑性）や可塑化（以下ゲル化という）を遅らせる働き（粉体滑性）をもつ外部滑剤とに大別される。内部滑剤としては、例えばブチルステアレート、グリセリンモノステアレート等が挙げられる。外部滑剤としては、例えばステアリン酸、ステアリン酸カルシウム等が挙げられる。その他の外部滑剤のうち、ゲル化を遅らせる働き、すなわち初期滑性を有するものとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス等が知られているが、金属面に対する粘着性防止効果では満足な性能を示さない。さらに、外部滑剤としては米ぬかワックス、酸化ポリエチレンワックスおよびそのエステルワックス化合物およびその金属塩化物、ステアリン酸、モノグリセリドなどが知られている。しかしながらこれらは粘着性に対し防止効果があるもののゲル化を遅らせる働きは少ない。

#### 【0014】

【発明の目的】本発明は、分子量分布が狭く、重合体鎖の片側末端に官能基を含有した低分子量エチレン系重合体を製造し、高温離型性および低温定着性に優れたトナー離型剤、顔料分散性が向上した顔料分散剤、および初期滑性の優れた塩化ビニル樹脂用外滑剤を提供すること

を目的とする。

#### 【0015】

【発明の概要】本発明に係る低分子量エチレン系重合体は、重合体鎖の片側末端にビニル型またはビニリデン型の不飽和結合を含み、エチレン単独、もしくはエチレンと炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンとからなる低分子量重合体であって（1）エチレン単位が81～100モル%、 $\alpha$ -オレフィン単位が0～19モル%の範囲にあり、（2）135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$  0.01～1.7であり、（3）GPCで測定した分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が、3以下であり、（4）赤外吸収法で測定した1000炭素当たりのビニル基数Mおよびビニリデン基数Nが、以下の関係式（I）を満たすことを特徴とする。

#### 【0016】

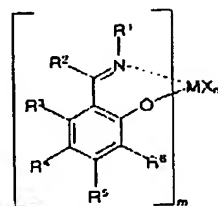
$$M+N \geq 14000/M_w \quad (I)$$

本発明に係る低分子量重合体は、上記低分子量エチレン系重合体の重合体鎖の片側の末端（すなわちビニル型またはビニリデン型の不飽和結合を含む末端）に、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、ハロゲン含有基またはスズ含有基が結合（変性）で置換されたものである。

【0017】本発明に係る低分子量重合体は、（A）下記一般式（II）で表される遷移金属化合物と、（B）（B-1）有機金属化合物、（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物、および（B-3）遷移金属化合物（A）と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒により、エチレン単独、もしくはエチレンと炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンを重合することによって製造される。

#### 【0018】

##### 【化2】



【0019】本発明に係るトナー用離型剤は、上記のような末端が変性されていてもよい低分子量エチレン系重合体からなるものである。この離型剤は、結着樹脂

（a）および着色剤（b）、ならびに必要なに応じて帯電制御剤などとともに静電荷像現像用のトナーの成分として用いられ、高温離型性および低温定着性の向上に寄与する。

【0020】本発明に係る顔料分散剤は、上記のような末端が変性されていてもよい低分子量エチレン系重合体

からなるものである。この分散剤は、顔料と混合され、次に被着色樹脂と混合後、押出機により混練および造粒されて、ドライカラー、カラーコンパウンドまたはマスターバッチとして使用され、顔料の凝集を防止し、より顔料の分散性を向上させるものである。

【0021】本発明に係る塩化ビニル樹脂用滑剤は、上記のような末端が変性されていてもよい低分子量エチレン系重合体からなるものである。この滑剤は、さらにポリ塩化ビニル樹脂および耐熱安定剤と配合され、押出成形等の加工時の混練トルクを下げ、さらに長時間安定した加工を可能にする。

#### 【0022】

【発明の具体的な説明】本発明に係る低分子量エチレン系重合体は、重合体鎖の片側末端にビニル型またはビニリデン型の不飽和結合を含み、エチレン単独、もしくはエチレンと炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンとからなる低分子量（共）重合体である。本発明に用いられる炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等が挙げられ、これらの中の1種又は2種以上が用いられる。この中でも特にプロピレンが好ましい。

【0023】本発明の低分子量エチレン系重合体は、エチレン単位を81～100モル%、好ましくは90～100モル%、特に好ましくは94～100モル%含有し、炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンを、0～19モル%、好ましくは0～10モル%、より好ましくは0～6モル%含有する。

【0024】本発明の低分子量エチレン系重合体の135℃、デカリン中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ ）は、0.01～1.7dl/gであり、好ましくは0.01～0.6dl/g、より好ましくは0.01～0.4dl/gである。

【0025】本発明の低分子量エチレン系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）の比（ $M_w/M_n$ ）が1.1～3.0であり、好ましくは1.2～2.5の範囲にある。

【0026】本発明の低分子量エチレン系重合体の赤外吸収法で測定した1000炭素当たりのビニル基数M及びビニリデン基数Nが、以下の関係式（1）を満たす。
$$M+N \geq 14000/M_w \quad (1)$$

＜赤外吸収法（赤外線吸収スペクトル法）＞市販の赤外分光光度計（日本分光社製：DS-702G）を使用し、標準試料を用いて、熱圧延法による厚さ0.15cmから0.25cm程度の固体薄膜を作成し、1000 $\text{cm}^{-1}$ より850 $\text{cm}^{-1}$ の間の赤外線吸収スペクトルを測定する。

【0027】＜ビニル基数の測定方法＞モデル物質として1-アイコセン（炭素数20）を使用し、この物質の面外変角振動が910 $\text{cm}^{-1}$ にあることを確認する。この吸収帯を利用して、1-アイコセンと不飽和結合を含まないポリエチレンを用いて、あらかじめビニル基数が既知のサンプルの吸光度を測定とサンプルの膜厚を測定し、単位厚さ当たりの吸光度を求める。ビニル基数とこの単位膜厚当たりの吸光度の関係を図示すると、ほぼ直線の検量線が得られる。したがって、この検量線を用いて各種サンプルの単位膜厚当たりの吸光度を測定して、この検量線を用いることで、対応するビニル基数が求められる。

【0028】＜ビニリデン基数の測定方法＞上記ビニル基数に関する検量線と同様の検量線を作成する。この際のモデル物質は、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエンを用いる。吸収帯は、観測される890 $\text{cm}^{-1}$ を使用する。

【0029】本発明に係る低分子量エチレン系重合体は、重合体鎖の片側末端を酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、ハロゲン含有基またはスズ含有基で変性することが好ましい。これらの変性物は、低分子量重合体の重合体鎖の末端ビニルまたは末端ビニリデン基からDie Makromolecular Chemie Makromolecular Symposia 48/49, 317-332, 1991に示されたような方法で、変性することができる。

【0030】例えば、末端を無水マレイン酸で変性した酸素含有基をもつオリゴマー、およびアミド基およびアミン基を含有したオリゴマーなどは、チクソトロピー付与などのための塗料添加剤および顔料分散剤に適する。また、ケイ素含有基やスズ含有基などをもつオリゴマーは、ポリ塩化ビニル滑剤への用途およびエンジニアリングプラスチックなどの滑剤、紙処理剤などに適する。

【0031】本発明に係る低分子量エチレン系重合体は、（A）後述する一般式（11）で表される遷移金属化合物と、（B）（B-1）有機金属化合物、（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物、および（B-3）遷移金属化合物

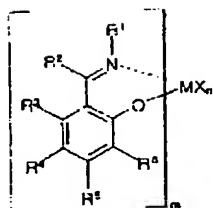
（A）と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒により、エチレン単独、もしくはエチレンと炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンを重合することによって製造することが好ましい。

【0032】本発明の重合体を製造する際に用いるオレフィン重合用触媒を形成する各触媒成分について説明する。

（A）遷移金属化合物

【0033】

【化3】



… (II)

【0034】(なお、N……Mは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもいなくてもよい。)

一般式 (II) 中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子(3族にはランタノイドも含まれる)を示し、好ましくは3～9族(3族にはランタノイドも含まれる)の金属原子であり、より好ましくは3～5族および9族の金属原子であり、特に好ましくは4族または5族の金属原子である。具体的には、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、ロジウム、イットリウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウムなどであり、好ましくはスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、ロジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、コバルト、ロジウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0035】mは、1～6、好ましくは1～4の整数を示す。R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0036】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなどの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；トリル、is

o-プロピルフェニル、t-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-t-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

【0037】上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、たとえば、トリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

【0038】また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコキシ基、アリールオキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシ基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；ボランジール基、ボラントリール基、ジボラニル基などのホウ素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基などのリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を有していてもよい。

【0039】これらのうち、特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基またはアリールオキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが好ましい。

【0040】酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基としては、上記例示したものと同様のものが挙げられる。ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、アルコ

キシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0041】ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基など、具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

【0042】ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。次に上記で説明した $R^1 \sim R^6$ の例について、より具体的に説明する。

【0043】酸素含有基のうち、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられ、アリールオキシ基としては、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられ、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基などが挙げられ、エステル基としては、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*p*-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。

【0044】窒素含有基のうち、アミド基としては、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどが挙げられ、アミノ基としては、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられ、イミド基としては、アセトイミド、ベンズイミドなどが挙げられ、イミノ基としては、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが挙げられる。

【0045】イオウ含有基のうち、アルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオ等が挙げられ、アリールチオ基としては、フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナールチルチオ等が挙げられ、チオエステル基としては、アセチルチオ、ベンゾイルチオ、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニルなどが挙げられ、スルホンエステル基としては、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが挙げられ、スルホンアミド基としては、フェニルスルホンアミド、*N*-メチルスルホンアミド、*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミドな

どが挙げられる。

【0046】なお、 $R^6$  は水素以外の置換基であることが好ましい。すなわち、 $R^6$  はハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基であることが好ましい。特に $R^6$  は、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、アミノ基、イミド基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基またはヒドロキシ基であることが好ましく、さらにハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基であることが好ましい。

【0047】 $R^6$  として好ましい炭化水素基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が1~30、好ましくは1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3~30、好ましくは3~20の環状飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、トリフェニルなどの炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が1~30、好ましくは1~20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数が1~30、好ましくは1~20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール基またはアリールオキシ基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられる。

【0048】 $R^6$  として好ましい炭化水素置換シリル基としては、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。特に好ましくは、トリメチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、イソフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。

【0049】本発明では、 $R^6$  としては特に、イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*tert*-アミルなどの炭素原子数が3~30、好ましくは3~20の分岐状アルキル基、およびこれらの基の水素原子を炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール基で置換した基（クミル基など）、アダ



マンチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基から選ばれる基であることが好ましく、あるいはフェニル、ナフチル、フルオレニル、アントラニル、フェナントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基、または炭化水素置換シリル基であることも好ましい。

【0050】 $R^1 \sim R^6$  は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0051】また、 $m$ が2以上の場合には、1つの配位子に属する $R^1 \sim R^6$  と他の配位子に属する $R^1 \sim R^6$  とが連結されていてもよい。さらに、 $m$ が2以上の場合には $R^1$  同士、 $R^2$  同士、 $R^3$  同士、 $R^4$  同士、 $R^5$  同士、 $R^6$  同士は、互いに同一でも異なってもよい。

【0052】 $n$ は、 $M$ の価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。 $X$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示す。なお、 $n$ が2以上の場合には、互いに同一であっても、異なってもよい。

【0053】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

【0054】これらのうち、炭素原子数が1～20のものが好ましい。ヘテロ環式化合物残基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

【0055】酸素含有基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシな

どのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリールオキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0056】イオウ含有基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、メチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、 $p$ -トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルベンゼンスルホネート、 $p$ -クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、 $p$ -トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0057】窒素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0058】ホウ素含有基として具体的には、 $BR_4$  ( $R$ は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す) が挙げられる。リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0059】ケイ素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0060】ゲルマニウム含有基として具体的には、前



記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

【0061】スズ含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、より具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

【0062】ハロゲン含有基として具体的には、 $PF_6$ 、 $BF_4$ などのフッ素含有基、 $ClO_4$ 、 $SbCl_6$ などの塩素含有基、 $IO_4$ などのヨウ素含有基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0063】アルミニウム含有基として具体的には、 $AlR_4$  ( $R$ は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0064】なお、 $n$ が2以上の場合は、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。以下に、上記一般式(II)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

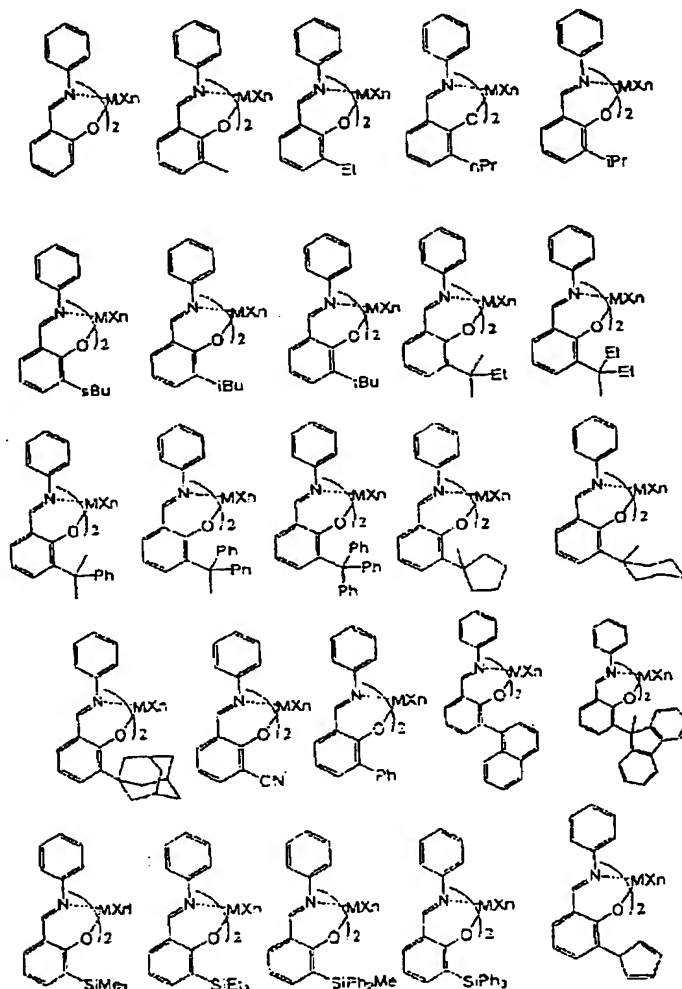
【0065】なお、下記具体例において $M$ は遷移金属元素であり、個々には、 $Sc(III)$ 、 $Ti(III)$ 、 $Ti(IV)$ 、 $Zr(III)$ 、 $Zr(IV)$ 、 $Hf(IV)$ 、 $V(IV)$ 、 $Nb(V)$ 、 $Ta(V)$ 、 $Co(II)$ 、 $Co(III)$ 、 $Rh(II)$ 、 $Rh(III)$ 、 $Rh(IV)$ を示すが、これらに限定されるものではない。これらのなかでは $Ti(IV)$ 、 $Zr(IV)$ 、 $Hf(IV)$ が好ましく、特に $Zr(IV)$ 、 $Hf(IV)$ が好ましい。

【0066】 $X$ は、 $Cl$ 、 $Br$ 等のハロゲン、もしくはメチル等のアルキル基を示すが、これらに限定されるものではない。また、 $X$ が複数ある場合は、これらは同じであっても、異なってもよい。

【0067】 $n$ は金属 $M$ の価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属では $n=0$ 、3価金属では $n=1$ 、4価金属では $n=2$ 、5価金属では $n=3$ になる。たとえば金属が $Ti(IV)$ の場合は $n=2$ であり、 $Zr(IV)$ の場合は $n=2$ であり、 $Hf(IV)$ の場合は $n=2$ である。

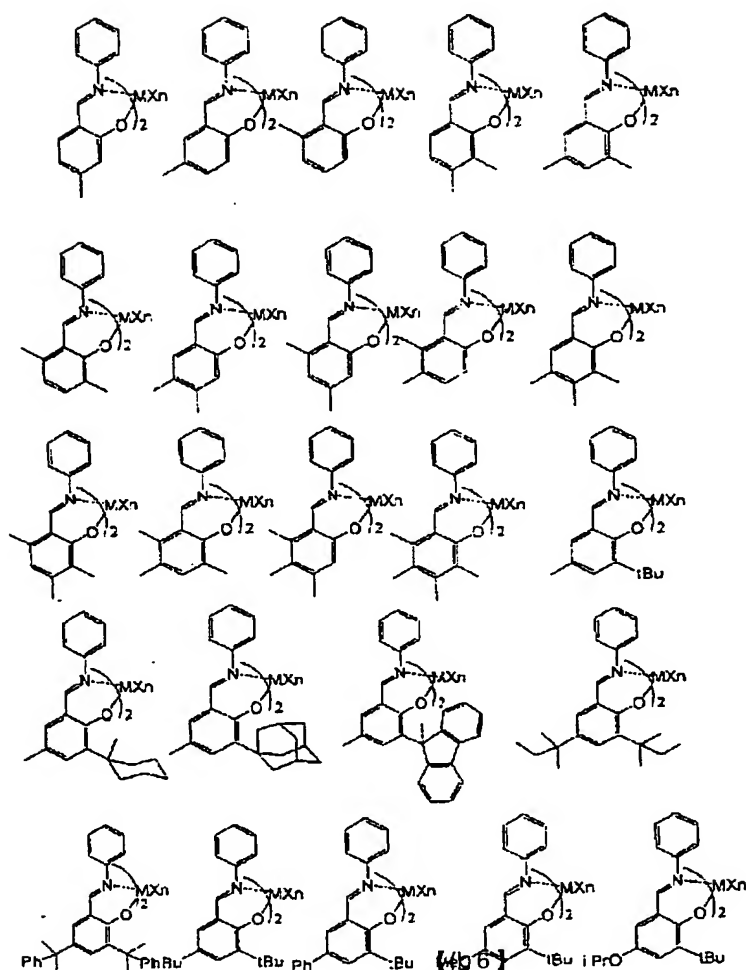
【0068】

【化4】

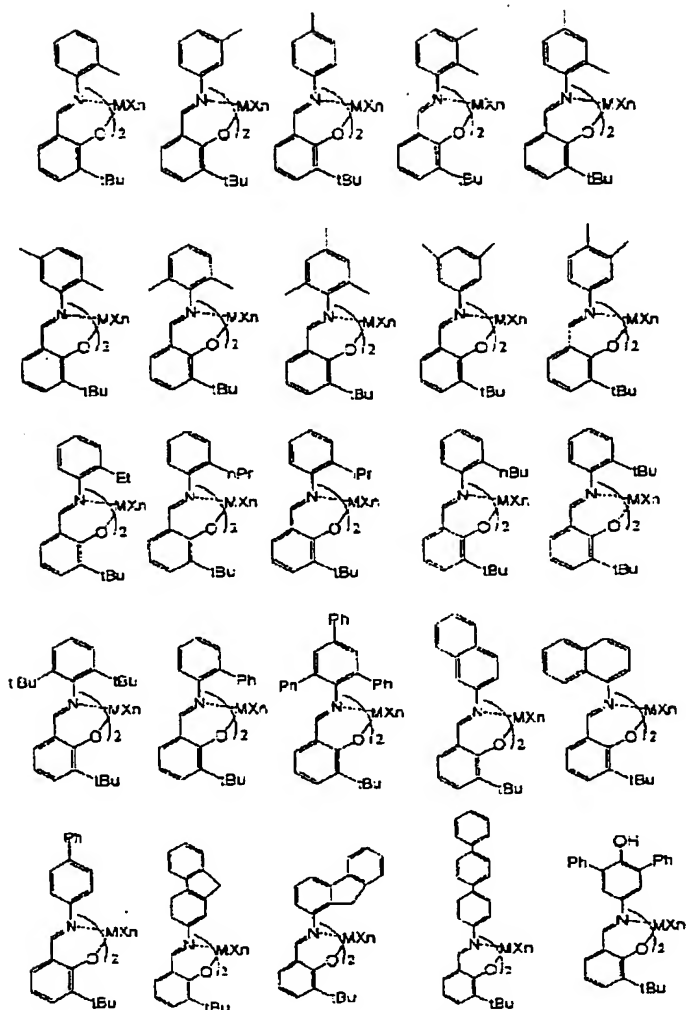


【0069】

【化5】

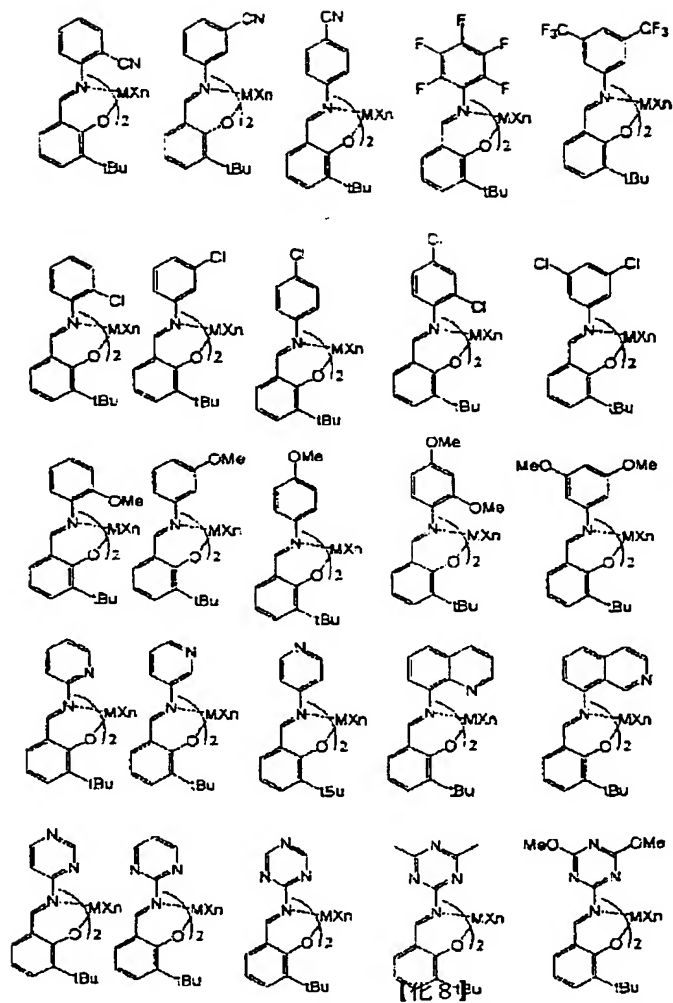


【0070】

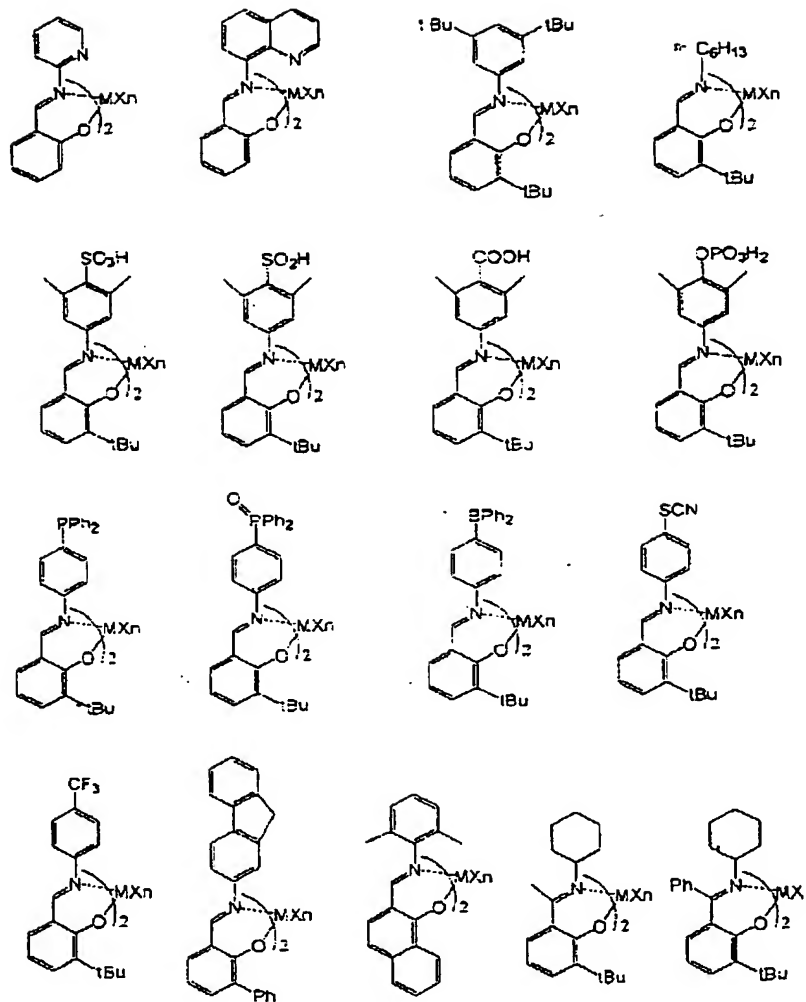


【0071】

【化7】

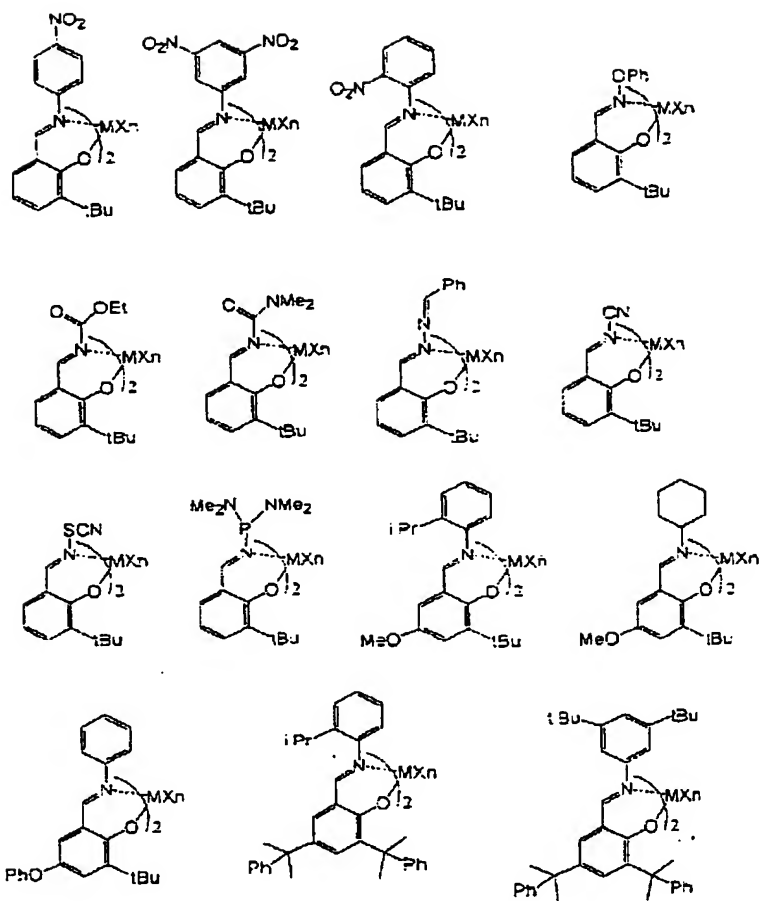


[0072]



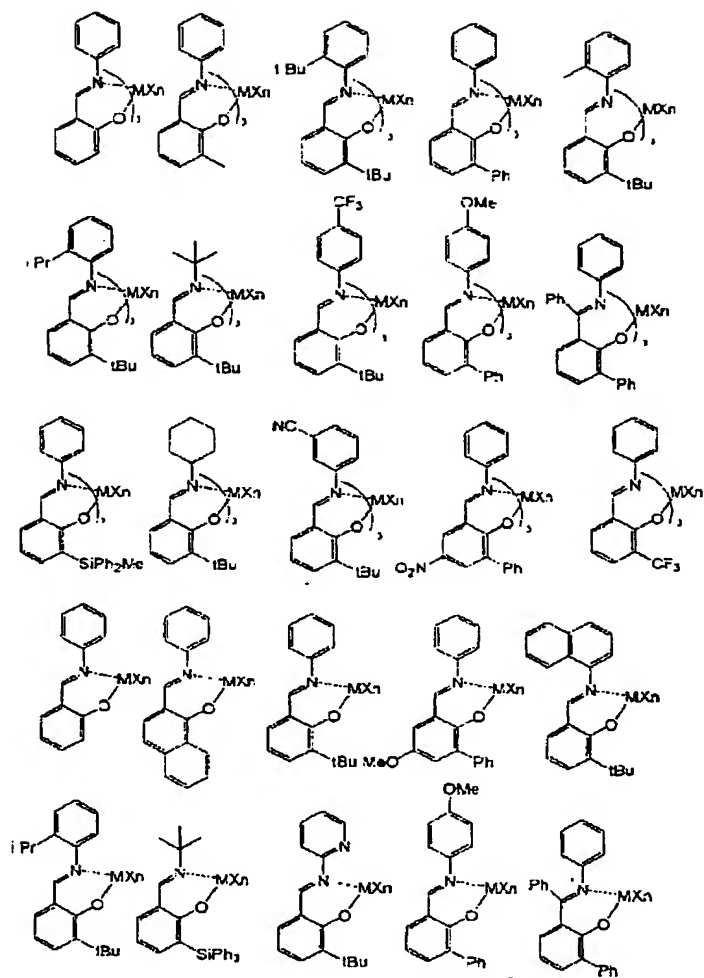
【0073】

【化9】



【0074】

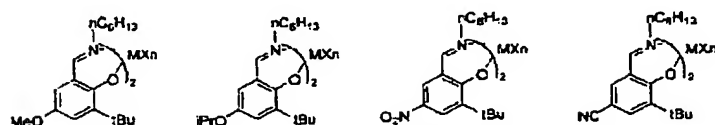
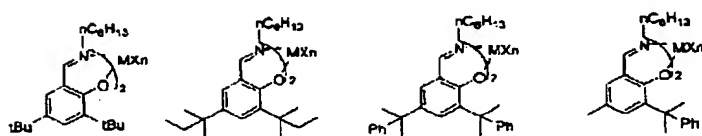
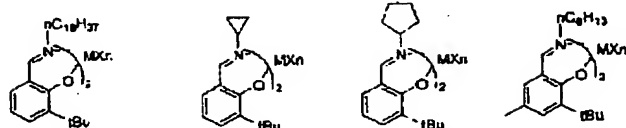
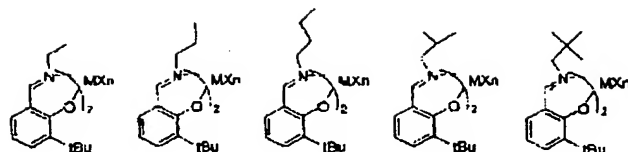
【化10】



【0075】

【化11】



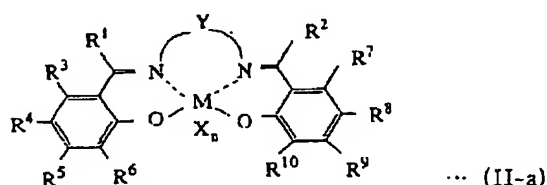


【0076】なお、上記例示中、Meはメチル基、Etはエチル基、iPrはi-プロピル基、tBuはtert-ブチル基、Phはフェニル基を示す。また、一般式(II)で表される

(B)遷移金属化合物としては、下記一般式(II-a)で表される遷移金属化合物がある。

【0077】

【化12】



【0078】(式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、 $R^1 \sim R^{10}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有

有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよく、Yは、酸素、硫黄、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズおよび硼素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む2価の結合基を示し、炭化水素基である場合には炭素数3個以上からなる基である。

【0079】一般式(II-a)において、 $R^6$ または $R^{10}$ の少なくとも一方、特に両方が、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基であることが好ましい。

【0080】一般式(II-a)において、M、 $R^1 \sim R^{10}$ およびXとしては、一般式(II)の化合物について挙げたM、 $R^1 \sim R^6$ およびXと同じ基を用いることができる。Xとしては、特に、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルホネート基が好ましい。nが2以上の場合、2個以上のXが互いに連結して形成する環は、芳香族環であっても、脂肪族環であってもよい。

【0081】Yは、上述のように、酸素、硫黄、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズおよび硼素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む2価の結合基を示し、炭化水素である場合には炭素原子3個以上か

らなる結合基である。

【0082】これらの結合基Yは、好ましくは主鎖が原子3個以上、より好ましくは4個以上20個以下、特に好ましくは4個以上10個以下で構成された構造を有する。なお、これらの結合基は置換基を有していてもよい。

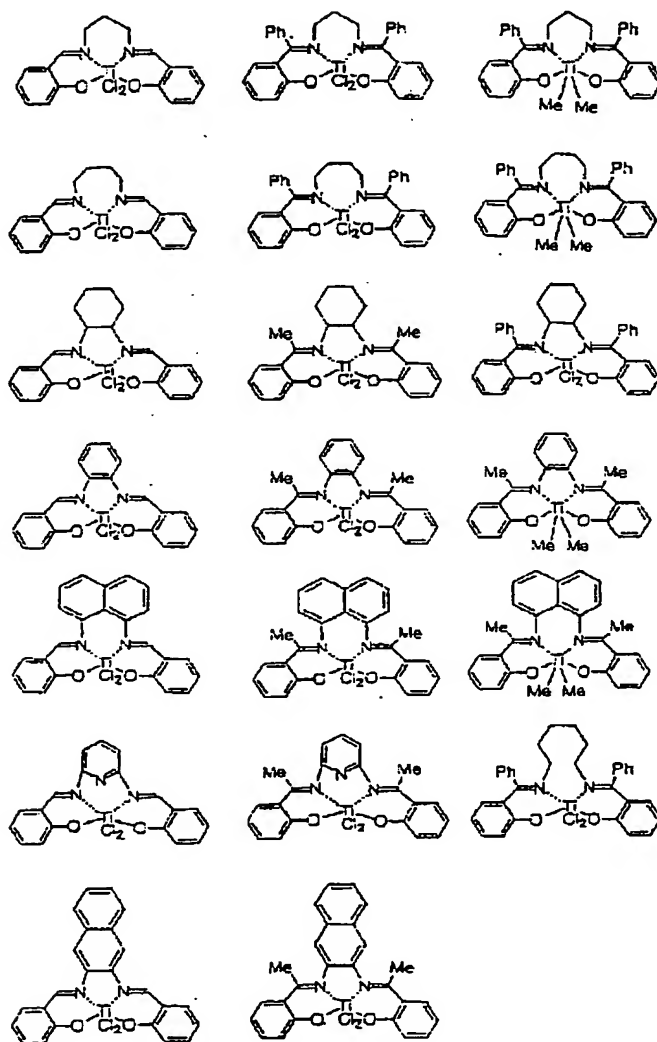
【0083】2価の結合基(Y)として具体的には、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ などのカルコゲン原子； $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-PH-$ 、 $-P(CH_3)-$ などの窒素またはリン原子含有基； $-SiH_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ などのケイ素原子含有基； $-SnH_2-$ 、 $-Sn(CH_3)_2-$ などのスズ原子含有基； $-BH-$ 、 $-B(CH_3)-$ 、 $-BF-$ などの硼素原子含有基などが挙げられる。炭化水素基としては $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ などの炭素原子数が3～20の

飽和炭化水素基；シクロヘキシリデン基、シクロヘキシレン基などの環状飽和炭化水素基；これらの飽和炭化水素基の一部が1～10個の炭化水素基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン、酸素、硫黄、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズ、硼素などのヘテロ原子で置換された基；ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭素原子数が6～20の環状炭化水素の残基；ピリジン、キノリン、チオフェン、フランなどのヘテロ原子を含む炭素原子数が3～20の環状化合物の残基などが挙げられる。

【0084】以下に、上記一般式(11-b)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

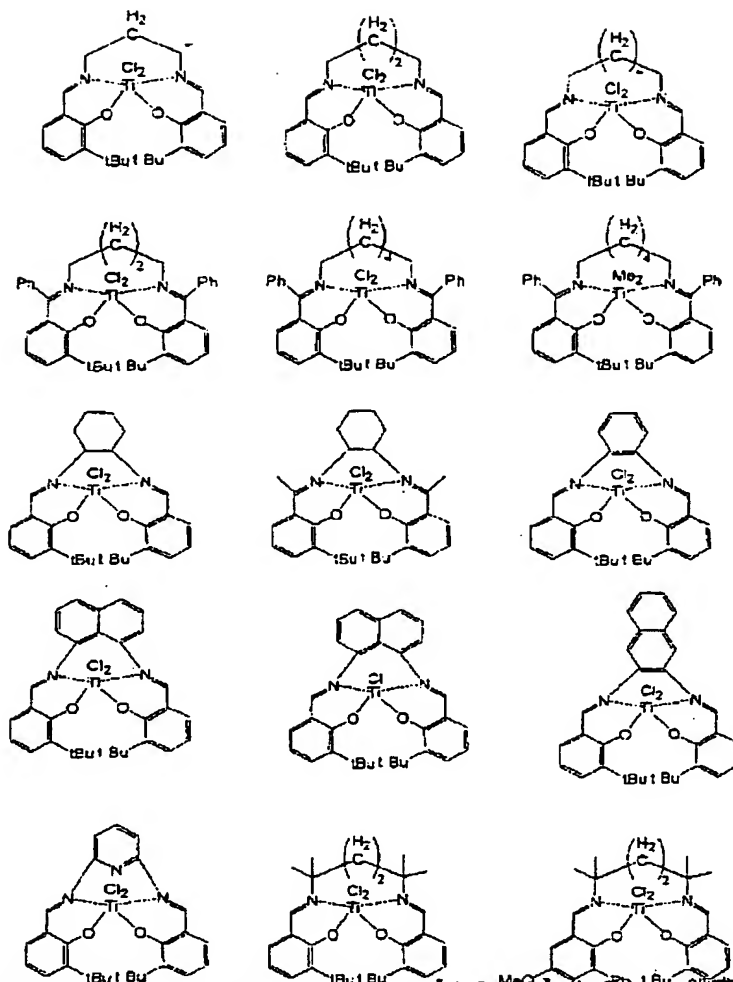
【0085】

【化13】



【0086】

【化14】



【0087】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Phはフェニル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタン金属をジルコニウム、ハフニウムなどのチタン以外の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0088】(b-1) 有機金属化合物  
本発明で用いられる(b-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0089】(b-1a) 一般式  $R^a M A l (O R^b)_n H_p X_q$  (式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは  $0 < m \leq 3$ 、nは  $0 \leq n < 3$ 、pは  $0 \leq p < 3$ 、qは  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + p + q = 3$  である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0090】(b-1b) 一般式  $M^2 A l R^a$   
(式中、 $M^2$  はLi、NaまたはKを示し、 $R^a$  は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。) で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0091】(b-1c) 一般式  $R^a R^b M^3$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $M^3$  はMg、ZnまたはCdである。) で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0092】前記(b-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式  $R^a_m A l (O R^b)_{3-m}$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$  の数である。) で表される有機アルミニウム化合物；

一般式  $R^a_m A l X_{3-m}$

(式中、 $R^a$  は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは好ましくは  $0 < m < 3$  である。) で表される有機アルミニウム化合物；

一般式  $R^a_m A l H_{3-m}$

(式中、 $R^a$  は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは  $2 \leq m < 3$  であ

る。)で表される有機アルミニウム化合物;

一般式  $R^a_m Al (OR^b)_n X_q$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示し、 $m$ は $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0093】(b-1a)に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム; トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム; トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム; トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム; ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド;  $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$  (式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム; イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド; ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド; エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド;  $R^{a'}_{2.5} Al (OR^{b'})_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム; ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのジアルキルアルミニウムアリールオキシド; ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロ

ミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド; エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド; エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム; ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド; エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム; エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げるができる。

【0094】また(b-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げるができる。このような化合物として具体的には、

$(C_2H_5)_2 Al N (C_2H_5) Al (C_2H_5)_2$ などを挙げるができる。

【0095】前記(b-1b)に属する化合物としては、 $Li Al (C_2H_5)_4$ 、 $Li Al (C_7H_{15})_4$ などを挙げるができる。またその他にも、(b-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0096】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0097】(b-1)有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(b-1)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0098】(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物本発明で用いられる(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0099】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0100】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0101】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(b-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0102】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

【0103】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分；および上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

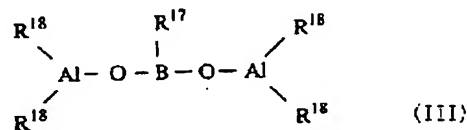
【0104】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性で

あるものが好ましい。

【0105】本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(III)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

【0106】

【化15】



【0107】式中、R<sup>17</sup>は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。R<sup>18</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

【0108】前記一般式(III)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(IV)で表されるアルキルボロン酸と



(式中、R<sup>17</sup>は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80℃～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

【0109】前記一般式(IV)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

【0110】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(b-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0111】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

【0112】上記のような(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

(b-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (b-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。) としては、特開平 1-501950 号公報、特開平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、USP-5321106 号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

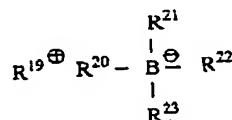
【0113】具体的には、ルイス酸としては、 $BR_3$

(R は、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。) で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3,5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。

【0114】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式 (V) で表される化合物が挙げられる。

【0115】

【化 16】



【0116】式中、 $R^{19}$  としては、 $H^+$ 、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0117】 $R^{20} \sim R^{23}$  は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ (メチルフェニル) カルボニウムカチオン、トリ (ジメチルフェニル) カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0118】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ (n-ブチル) アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ (イソプロピル) アンモニウムカチ

オン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0119】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ (メチルフェニル) ホスホニウムカチオン、トリ (ジメチルフェニル) ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0120】 $R^{19}$  としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0121】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることができる。

【0122】トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ (p-トリル) ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ (o-トリル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (o, p-ジメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (m, m-ジメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (p-トリフルオロメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (3,5-ジトリフルオロメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (o-トリル) ホウ素などが挙げられる。

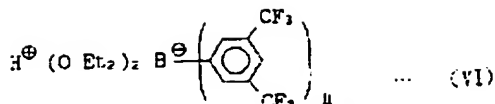
【0123】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

【0124】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ (1-プロピル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

【0125】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式 (VI) または (VII) で表されるホウ素化合物などを挙げることができる。

【0126】

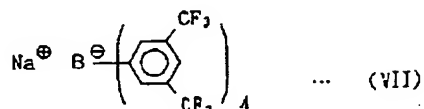
【化 17】



【0127】 (式中、Etはエチル基を示す。)

【0128】

【化18】



【0129】 ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン(14)；ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0130】 カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムブromo-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-

ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリブromoオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0131】 ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素およびスズから選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リントングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リントングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブド



タングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等との有機塩が使用できるが、この限りではない。

【0132】上記のような (b-3) イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

【0133】(1)成分(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の成分(B) (以下単に「成分(B)」という。)とを任意の順序で重合器に添加する方法。

【0134】(2)成分(A)と、成分(B-1)を予め接触させた触媒成分と、成分(B-3)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(3)成分(A)と成分(B-1)を予め接触させた触媒成分と、成分(B-1)及び成分(B-3)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B-1)は、同一でも異なってもよい。

【0135】(4)成分(A)と成分(B-1)と成分(B-3)を予め接触させた触媒成分と、成分(B-1)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B-1)は、同一でも異なってもよい。

【0136】(5)成分(A)と成分(B-2)とを予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

(6)成分(A)と成分(B-2)を予め接触させた触媒成分、および成分(B-1)又は(B-2)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B-2)は、同一でも異なってもよい。

【0137】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0138】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は通常 $10^{-12}$ ~ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10}$ ~ $10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。

【0139】成分(b-1)は、成分(b-1)と、成分(A)

中の遷移金属原子(M)とのモル比[(b-1)/M]が、通常 $0.01$ ~ $100000$ 、好ましくは $0.05$ ~ $50000$ となるような量で用いられる。成分(b-2)は、成分(b-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(b-2)/M]が、通常 $10$ ~ $500000$ 、好ましくは $20$ ~ $1000000$ となるような量で用いられる。成分(b-3)は、成分(b-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(b-3)/M]が、通常 $1$ ~ $20$ 、好ましくは $1$ ~ $10$ となるような量で用いられる。

【0140】また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 $-50$ ~ $+200$ ℃、好ましくは $0$ ~ $170$ ℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧~ $100\text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧~ $50\text{ kg/cm}^2$ の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0141】本発明に係るトナー用離型剤は、本発明に係る末端が変性されていてもよい低分子量エチレン系重合体からなるものである。この離型剤は、結着樹脂(a)および着色剤(b)、ならびに必要に応じて帯電制御剤などとともに静電荷像現像用のトナーの成分として用いられる。この離型剤の数平均分子量は、 $300$ ないし $2000$ の範囲、好ましくは $400$ ないし $1000$ の範囲である。

【0142】上記の結着樹脂(a)は、静電荷像の現像材に一般的に配合される熱可塑性樹脂からなるものであれば、いずれでもよく、特に制限されない。例えば、スチレン樹脂、スチレン-アクリルエステル酸共重合体、アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、ケトン樹脂、マレイン酸樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、クマロン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、テルペン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ロジン樹脂等からなるものが挙げられる。これらの中では、適当な軟化点( $90$ ℃~ $120$ ℃)で定着性が良いスチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル芳香族樹脂、およびエポキシ樹脂が特に好ましい。

【0143】上記(b)の着色剤は、静電荷像の現像材に一般的に配合されるものであればいずれでもよく、特に制限されない。例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、アニリンブルー、アルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、キノリンイエロー、ランプブラック、ローズベンガル、ジアゾイエロー、ローダミンBレーキ、カーミン6B、キナクリドン誘導体等の顔料または染料が挙げられ、これらは1種単独でも2種以上を組合せても用いられる。

【0144】本発明のトナー用離型剤の配合割合は、通常、結着樹脂／着色剤／帯電制御剤／本発明の離型剤の比が、重量比で100／1～10／0～5／0.5～40程度であり、好ましくは100／1～6／0.5～2／10～20である。

【0145】本発明に係る顔料分散剤は、本発明に係る末端が変性されていてもよい低分子量エチレン系重合体からなるものである。この分散剤は、顔料と混合し、次に被着色樹脂と混合した後、押出機により混練および造粒し、ドライカラー、カラーコンパウンドまたはマスターバッチとして使用される。

【0146】上記顔料分散剤の配合割合は、顔料100重量部に対して通常25ないし200重量部、好ましくは50ないし150重量部の範囲である。数平均分子量は、1000ないし5000の範囲であり、好ましくは1500ないし3000の範囲である。

【0147】使用し得る被着色樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、ABSなどのスチレン系樹脂、ビスフェノールAとホスゲンから得られるポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂およびフェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を挙げることができる。

【0148】特に、本発明の顔料分散剤は、熱可塑性樹脂に対して好適に用いることができる。使用し得る顔料は、従来から合成樹脂の着色に知られている全ての顔料に使用することが出来る。顔料として具体的に例示すると、アルミニウム、銀、金など金属類；炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩；ZnO、TiO<sub>2</sub>などの酸化物；Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>Oなどの水酸化物；CaSO<sub>4</sub>、BaSO<sub>4</sub>などの硫酸塩；Bi(OH)<sub>3</sub>・NO<sub>3</sub>などの硝酸塩；PbCl<sub>2</sub>などの塩化物；CaCrO<sub>4</sub>、BaCrO<sub>4</sub>などのクロム酸塩；CoCrO<sub>4</sub>などの亜クロム酸塩、マンガン酸塩および過マンガン酸塩；Cu(BO)<sub>2</sub>などの硼酸塩；Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>・6H<sub>2</sub>Oなどのウラン酸塩；K<sub>3</sub>Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>・3H<sub>2</sub>Oなどの亜硝酸塩；SiO<sub>2</sub>などの珪酸塩；CuAsO<sub>3</sub>・Cu(OH)<sub>2</sub>などのひ酸塩および亜ひ酸塩；Cu(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>・Cu(OH)<sub>2</sub>などの酢酸塩；(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>などの燐酸塩；アルミ酸塩、モリブデン酸塩、亜鉛酸塩、アンチモン酸塩、タングステン酸塩セレン化物、チタン酸塩、シアン化鉄塩、フタル酸塩、CaS、ZnS、CdSなどの無機顔料、コチニール・レーキ、マダー・レーキなどの天然有機顔料、ナフトール・グリーンY、ナフトール・グリーンBなどのニトロ顔料；ナフトールエローS、ピグメント・クロリン2Gなどのニトロ顔料；パーマネント・レッド4R；ハンザエロー、ブリリアント・カーミン68、スカーレット2Rなどのアゾ顔料；マラ

カイン・グリーン、ローダミンBなどの塩基性染料レーキ、アシッド、グリーンレーキ、エオシン・レーキなどの酸性染料レーキ、アリザリン・レーキ、ブルブリン・レーキ、などの媒染染料レーキ、チオ・インジゴ・レッドB、インタンスレン・オレンジなどの建築染料顔料、フタロシアニンプール、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン顔料などの有機顔料などが挙げられる。

【0149】本発明の顔料分散剤は、ドライカラー法による着色、カラーコンパウンド法による着色またはマスターバッチ法による着色のいずれかの方法による着色にも利用できるが、なかでもマスターバッチ法に特に好ましく利用することができる。

【0150】本発明に係るポリ塩化ビニル樹脂用滑剤は、本発明に係る末端が変性されていてもよい低分子量エチレン系重合体からなるものである。本発明の滑剤を用いたポリ塩化ビニル組成物において、滑剤の配合割合はポリ塩化ビニル100重量部に対し、0.05重量部ないし5重量部の範囲で、好ましくは0.1重量部ないし3重量部である。また、滑剤として用いられる重合体は、数平均分子量が400ないし4000重量部の範囲にあり、好ましくは500ないし1000重量部の範囲であり、さらに、末端を変性した変性体を用いる場合には、この変性体の酸価が2ないし70の範囲にあり、好ましくは、酸価10から50の範囲である。変性体の酸価が70以上のときは、滑剤の初期滑性が低下し、10以下では粘着性防止効果が低下する。また、滑剤の数平均分子量が400以下では金属に対する粘着性防止効果が劣り、4000以上では、初期および後期全般で滑性が低下する。また、滑剤の配合量割合においては、0.05重量部以下では滑性効果が不足し、5重量部以上では滑性が過剰になり、組成物の可塑性が困難になる。

【0151】上記の変性体を滑剤として使用するために、本発明に係る低分子量エチレン系重合体の重合体鎖の片側末端ビニル基またはビニリデン基含有オリゴマーを変性するモノマーとして、不飽和カルボン酸またはその無水物が挙げられ、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、3-シクロヘキセンカルボン酸、4-シクロヘキセンカルボン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸などを挙げることが出来る。

【0152】本発明のポリ塩化ビニル樹脂添加剤を含むポリ塩化ビニル樹脂は、ポリ塩化ビニル、またはポリ塩化ビニルにポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、MBS樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリメチルメタアクリレートなどを混合したものであっても差し使えない。また、これらの組成物には、さらに耐熱安定剤を配合してもよい。

【0153】使用しうる耐熱安定剤としては、ポリ塩化ビニル樹脂に対し安定化効果を示すものであれば何でも

よく、例えば、鉛化合物、カドミウム化合物、バリウム化合物、カルシウム化合物、亜鉛化合物、有機スズ化合物、エポキシ化合物、キレーター等およびこれらの混合物が使用される。

【0154】本発明滑剤を含むポリ塩化ビニル組成物は、さらに他の滑剤、充填剤、顔料、染料、可塑剤、帯電防止剤、耐候安定剤を含んでもよい。本発明に係る滑剤を含む組成物は、初期滑性が優れるため、金属に対する粘着性が軽減され、安定に成形でき、連続運転を長時間にわたって、行うことができる。

【0155】本発明に係る低分子量エチレン系重合体は、ワックスなどの公知の低分子量ポリエチレンが用いられる用途に広く利用することができる。この際には、必要に応じて種々の添加剤を添加して用いることもできる。たとえば本発明に係る低分子量エチレン系重合体を塗料改質剤として用いると、塗膜表面を改質することができ、たとえば艶消し効果に優れ、塗膜の耐摩耗性を向上させることができ、木工塗料に高級感を付与することができ、耐久性を向上させることができる。

【0156】また本発明に係る低分子量エチレン系重合体をカーワックス、フローアポリッシュなどの艶出し剤として用いると、光沢に優れ、塗膜物性を向上させることができる。

【0157】本発明に係る低分子量エチレン系重合体は樹脂成形用離型剤として好適であり、熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂に離型性を付与して成形サイクルを向上させることができる。

【0158】本発明に係る低分子量エチレン系重合体はゴムとの相溶性に優れており、ゴムに離型性を付与し、粘度調整をするゴム加工助剤として好適であり、ゴム加工助剤として用いたときにはフィラーおよび顔料の分散性を向上させ、ゴムに離型性、流動性を付与するのでゴム成形時の成形サイクル、押出特性を向上させることができる。

【0159】本発明に係る低分子量エチレン系重合体は紙の滑性、表面改質を改良する紙質向上剤として好適であり、紙質向上剤として用いたときには、防湿性、光沢、表面硬度、耐ブロッキング性、耐摩耗性を向上させることができ、紙に高級感を付与し、耐久性を向上させることができる。

【0160】本発明に係る低分子量エチレン系重合体はインキ用耐摩耗性向上剤として好適であり、耐摩耗性向上剤として用いたときには、インキ表面の耐摩耗性、耐熱性を向上させることができる。本発明に係る低分子量エチレン系重合体は繊維加工助剤として好適であり、繊維を樹脂加工する際に繊維加工助剤として用いたときには、繊維に柔軟性、滑性を付与することができる。

【0161】本発明に係る低分子量エチレン系重合体はホットメルト添加剤として好適であり、ホットメルト接着剤に耐熱性、流動性を付与することができる。自動

車、建材などの耐熱性が要求される分野でのホットメルト接着剤の品質を向上させることができる。本発明に係る低分子量エチレン系重合体は電気絶縁剤として好適であり、たとえばフィルムコンデンサーの電気絶縁性、耐熱性を向上させることができる。本発明に係る低分子量エチレン系重合体はクレヨン、ローソクなどの天然ワックスへの配合剤として好適であり、表面硬度および軟化点を向上させることができる。

【0162】

【発明の効果】本発明の低分子量エチレン系重合体は、重合体鎖の片側末端に反応性を有するビニル型またはビニリデン型の不飽和結合を有するため、各種変性手法によって、任意の官能基を付与することができる。

【0163】このような重合体およびその変性体は、高温離型性が優れ、かつ低温定着性が優れたトナー離型剤を提供することができる。また、前記重合体およびその変性体は、顔料分散性にすぐれた顔料分散剤を提供することができる。

【0164】さらに、前記重合体およびその変性体は、初期滑性に優れたポリ塩化ビニル樹脂用滑剤を提供することができる。

【0165】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0166】なお、本実施例において、極限粘度 ( $[\eta]$ ) は、135℃、デカリン中で測定した。分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、ミリポア社製GPC-150を用い以下のようにして測定した。

【0167】分離カラムとして、カラムサイズが直径27mm、長さ600mmであるTSK GNH HTを用い、カラム温度を140℃とし、移動相には $\alpha$ -ジクロルベンゼン(和光純薬)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025重量%を用い、1.0ml/分で展開させ、試料濃度を0.1重量%とし、試料注入量を500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンには、東ソー社製のものを用いた。

【0168】末端カルボニルの定量は、酸価を求めることで代用した。酸価は、水酸化カリウム中和法を用い、JIS K-5902に準じた。

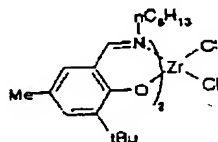
【0169】

【合成例1】十分に窒素置換した内容積2LのSUS製オートクレーブにヘキサン1Lを装入した。ついで系内の温度を120℃に昇温した後、メチルアルミノキサン1.25mmol、および化合物(A-1)0.001mmolをエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後エチレンを連続的に供給することにより、全圧を30kg/cm<sup>2</sup>に保ち、120℃で15分間重合を行なった。少量のメタノールを系中に添加することに

より重合を停止した後、未反応のエチレンをバージした。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノール中に投入することにより重合体を析出させた。ポリマーを濾過により回収し、80℃で10時間減圧乾燥した。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が0.11dl/gであり、 $M_n$ が900、 $M_w/M_n$ が1.9、1000炭素当りのビニル基数が14.6個のポリエチレンオリゴマー55.2gが得られた。

【0170】

【化19】



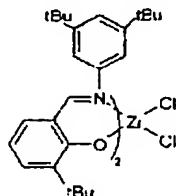
化合物 (A-1)

【0171】

【合成例2】十分に十分に窒素置換したSUS製2Lオートクレーブに、室温でヘプタン850mlを装入し、50℃まで昇温した。続いて50℃に保ったまま圧力が5.5kg/cm<sup>2</sup>Gになるまでプロピレンを装入し、さらに全圧が8kg/cm<sup>2</sup>Gになるまでエチレンで加圧した。その後、メチルアルミノキサン1.25mmol、化合物(A-2)を0.001mmolを圧入し、重合を開始した。連続的にエチレンを供給しながら50℃で15分重合を行なった。少量のメタノールを加えて重合を停止したのち、未反応のモノマーをバージした。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体を濾過により回収し、130℃で10時間減圧乾燥した。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が0.40dl/gであり、プロピレン含量が4.5mol%、 $M_n$ が1600、 $M_w/M_n$ が1.9、1000炭素当りのビニル基及びビニリデン基数が7.2個のオリゴマー36.5gが得られた。

【0172】

【化20】



化合物 (A-2)

【0173】

【合成例3】[末端不飽和結合の変性]十分に窒素置換し

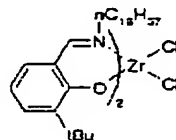
た100mlのSUS製オートクレーブに、合成例2で得たオリゴマー25gとSnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.41gを装入し、230℃で5時間撹拌した。その後、溶解した無水マレイン酸 5.9gと、テトラメチルピペリジニトロオキシド3mgを装入し、窒素で5kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧し20分間反応させた。サンプルが溶解した状態で少量ずつ取り出して大過剰のシクロヘキサン中に投入し、不溶物を濾過によって取り除いた。濾液中のシクロヘキサンを減圧留去した後、得られた残留物を100℃で10時間減圧乾燥した。この結果、末端を無水マレイン酸変性した変性体25.5gを得た。

【0174】

【合成例4】十分に十分に窒素置換したSUS製2Lオートクレーブに、室温でヘプタン850mlを装入し、50℃まで昇温した。続いて50℃に保ったまま圧力が5.5kg/cm<sup>2</sup>Gになるまでプロピレンを装入し、さらに全圧が8kg/cm<sup>2</sup>Gになるまでエチレンで加圧した。その後、メチルアルミノキサン1.25mmol、化合物(A-3)を0.001mmolを圧入し、重合を開始した。連続的にエチレンを供給しながら50℃で15分重合を行なった。少量のメタノールを加えて重合を停止したのち、未反応のモノマーをバージした。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体を濾過により回収し、130℃で10時間減圧乾燥した。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が0.20dl/gであり、プロピレン含量が3.8mol%、 $M_n$ が2300、 $M_w/M_n$ が2.0、1000炭素当りのビニル基及びビニリデン基数が5.5個のオリゴマー28.7gが得られた。

【0175】

【化21】



化合物 (A-3)

【0176】

【合成例5】[末端不飽和結合の変性]合成例4で得られたオリゴマーを用いて合成例3と同様に処理した結果、末端を無水マレイン酸変性した変性成体23.1gを得た。

【0177】

【表1】

合成したPEオリゴマーの基本物性

	Mw	Mn	Mw/Mn	1000炭素当たり の ビニル基数(個/ 1000C)	70℃レ ン 含 量 (mol%)	酸価 mgKOH /g
合成例1	1700	900	1.9	14.6	—	—
合成例2	3100	1600	1.9	7.2	4.5	—
合成例3	—	—	—	—	—	2.0
合成例4	4100	2300	2.0	5.5	3.8	—
合成例5	—	—	—	—	—	1.7

#### 【0178】

【実施例1】 バインダー用樹脂（三井化学（株）製、CPR-100）87部とカーボンブラック（MA100；三菱化学製）8.0部、帯電調整剤（BONTRON S-34；オリエント化学工業社製）1.0部、合成例1で合成したポリエチレンオリゴマー5.0部をヘンシェルミキサーで予備混合した後、2軸混練機を用い、120℃に設定して混練した後、冷却、粗粉碎、微粉碎し、さらに分級器で分級し6.0～18.0μmのトナーを得た。次いで、上記トナーに対して、疎水性シリカ（R-972、アエロジル社製）を0.4重量%となる割合で外部から添加して、これをヘンシェルミキサーにより混合してトナーを得た。上記により得られたトナーを評価した結果、最低定着温度（A）は、135℃、オフセット発生温度（B）は、240℃以上であった。

【0179】これらの評価方法を以下のようにして行った。

#### 最低定着温度（A）

市販の電子写真複写機を適宜変更した複写機にて未定着画像を作成した後、この未定着画像を市販の複写機の定着部を適宜変更した熱ローラー定着装置を用いて定着させた。熱ローラーによる定着速度を210mm/secとし、熱ローラーの温度を5℃ずつ変化させてトナーの定着を行った。得られた定着画像を砂消しゴム（トンボ鉛筆社製）により、0.5Kgの荷重をかけ、10回摩擦させ、摩擦試験を行った。この摩擦試験前後の画像濃度をマクベス式反射濃度計により測定した。各温度での画像濃度の変化率が70%以上となった最低の定着温度をもって最低定着温度とした。なお、ここで用いた熱ローラー定着装置はシリコンオイル供給機構を有しないものである。また、環境条件は、常温常圧（温度22℃、相対湿度55%）とした。

#### 【0180】オフセット発生温度（B）

耐オフセット性の評価は、上記最低定着温度の測定に準じて行った。すなわち、上記複写機にて未定着画像を作成した後、トナー像を転写して上述の熱ローラー定着装置により定着処理を行った。次いで、白紙の転写紙を同様の条件下で、当該熱ローラー定着装置に送って、転写紙上にトナー汚れが生ずるか否かを目視観察する操作を行った。この操作を、前記熱ローラー定着装置の熱ローラーの設定温度を順次上昇させながら複数回繰り返した。トナーによる汚れの生じた最低の設定温度をもって

オフセット発生温度とした。また、環境条件は、常温常圧（温度22℃、相対湿度55%）とした。

#### 【0181】

【実施例2】合成例3で得たオリゴマーを卓上粉碎機で微粉末化（50%粒径80μm）し、180℃で溶解し、これにフタロシアニンブルー100重量部を、混練しながら徐々に添加して半径約2.5cmの球状混練物を得た。この混練固形物を130℃の3本ロール混練機に供給し、その通過時間および吐出量より吐出速度を計算した。さらに、この混練組成物およびポリスチレン（GPPSと称す、日本ポリスチレン（株）製、商品名トーボレックス）あるいはABS（住友化学工業（株）製、クラシックMH）を、混練成形物中の顔料濃度が1wt%になるような割合で、GPPSについては190℃、ABSについては230℃で、50rpmの速度で回転している20mmφ押出機に供給して混練後、マスターバッチを得た。押出加工性は、この時のストランドの表面状態及びストランド径の均一性を目視判定することにより評価した。

【0182】また、顔料分散剤およびマスターバッチフィルムの透明性については、GPPSを基材とするマスターバッチを用いて、プレス温度190℃の条件下でプレス加工し、0.1mmのマスターバッチフィルムを得た。このマスターバッチフィルム中の顔料分散剤を、画像処理機（東洋インキ社製、Luzex450）で測定した。また、得られたフィルムの濁り度をフィルムヘイズとして測定した。この値が小さいもの程、透明性が良好である。

【0183】評価結果は以下の通りであった。

フィルム性能

顔料分散性：50μm以下の粒子数が $1.00 \times 10^3$ 個/cm<sup>2</sup>以下

ヘイズ：25%

作業性

三本ロール吐出速度：0.085g/min.

押出加工性：GPPSまたはABSを用いた場合のいずれも良好

#### 【0184】

【実施例3】ポリ塩化ビニル（大洋塩ビ（株）製、商品名TH-1000、重合度=1000）100重量部、ジオクチル錫ジメルカプタイド（商品名OT-4、東京ファインケミカル（株）製）2.5重量部および合成例

5で得たオリゴマー1重量部をヘンシェルミキサーで90℃、3分混合した。得られた混合物を2本ロールで混練し、滑性を評価した。ゲル化時間については、ロール間に試料を投入し、投入試料が溶解し、シート状になってロールに巻き付くまでの時間を測定することで評価した。ロールへの粘着防止効果については、試料をロールに投入し、2分間ミキシング後、ロールを停止し、ロール停止後5、10、15、20、30分後のシートの剥離しやすさを観察することで評価した。この結果は、表2において剥離性の良好なものを○、剥離しにくいものを△、剥離不可のものを×として表示した。なお、ロー

ル操作は、以下の条件で行った。

ロール径 : 8インチ

表面温度 : 190~195℃

ロール間隔 : 0.4mm

ロール回転数 : 18rpm/20rpm (前ロール/後ロール)

試料量 : 150g/1回

結果を表2に示す。

【0185】

【表2】

清剤	ゲル化時間 (秒)	ロールからの剥離性				
		5分	10分	15分	20分	30分
合成例5	18	○	○	○	○~△	○~△

フロントページの続き

(72)発明者 三 谷 誠

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72)発明者 藤 田 照 典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内